

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-279497

(43) 公開日 平成5年(1993)10月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 3	7258-4F		
	A	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-77268	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)3月31日	(72) 発明者	草野 一孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	江口 益市 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	浅野 昌也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 ポリイミド表面の改質方法

(57) 【要約】

【構成】 この発明は、ポリイミド表面を放電処理した後、アルカリ処理することによりポリイミド表面を改質する方法である。

【効果】 本発明のポリイミド表面の改質方法によれば、ポリイミドと配線金属、S i : N<sub>4</sub>、S i O<sub>2</sub>等の無機膜、封止樹脂、ポリイミド等の耐熱性樹脂、基板等との接着力を簡便にかつ確実に向上させ、ポリイミドを用いたプリント配線板、半導体素子、L S I 搭載用実装基板等の電子デバイスの信頼性向上に大きく寄与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド表面を放電処理した後、アルカリ処理することを特徴とするポリイミド表面の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子材料として有用なポリイミドの表面を改質する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電子デバイスの信頼性を維持するためには、ポリイミドと基板、配線金属、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 等の無機膜、封止樹脂、ポリイミド、その他の耐熱性樹脂等との接着力の低下がないことが要求される。従来、ポリイミドと基板や配線金属などとの接着性を改善する方法としては、プラズマ処理（例えば、Polymer Preprints, Japan Vol. 38, No. 11, p. 3708~3709 (1989)）やカップリング処理（例えば、近畿化学協会エレクトロニクス部会、第2回研究会、予稿集、p. 20~23 (1988)）などが知られている。しかしながら、プラズマ処理では、コストが高く、生産性が悪いといった問題があり、また、カップリング処理を施そうとする場合、カップリング処理が不要な部分、例えば、コンタクトホール（上下配線間の接続孔）やボンディングパッド（リードと配線の接続孔）部にカップリング層が残存し、接続抵抗が大きくなるといった問題があり、カップリング処理による表面改質が実用化し難いと言う状況にある。さらに、特にポリイミドとポリイミドあるいはポリイミドとその他の耐熱性樹脂が存在する用途においては、これらプラズマ処理やカップリング処理の方法をポリイミドとポリイミドあるいはポリイミドとその他の耐熱性樹脂との接着性を向上させるために試みても十分な効果はなく、ポリイミドとポリイミド等の耐熱性樹脂との接着性を改善する方法は未だ開発されていないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたもので、その目的は、ポリイミドの表面特性を簡単な方法で改質せしめるとともに、ポリイミドと配線金属、 $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$ 等の無機膜、封止樹脂、ポリイミド、その他の耐熱性樹脂および基板などとの接着力を簡便にかつ確実に向上させる方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、ポリイミド表面を放電処理した後、アルカリ処理することを特徴とするポリイミド表面の改質方法により達成される。

【0005】 本発明におけるポリイミドは、テトラカルボン酸とジアミンを選択的に組み合わせ、これらを極性

溶媒中で反応させてポリイミド前駆体のワニスとした後、このポリイミド前駆体のワニスを基板上に塗布し、60~120℃で乾燥した後、150~450℃の温度で熱処理を行い脱水縮合することにより得ることができるもの、あるいは化学的に転換したもので、公知のポリイミドが使用できる。具体的なポリイミド前駆体としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸二無水物と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミンなどのジアミンとを非プロトン性極性溶媒中で反応させて得られるポリイミド酸が挙げられるが、これらに限定されない。非プロトン性極性溶媒の好ましい例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0006】 また、これら各々をビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンと組み合わせたものは、特に好ましい。ここで、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンの配合量は、好ましくは全ジアミンの1~15モル%、より好ましくは3~6モル%である。

【0007】 さらに、市販の“カプトン”（東レ・デュポン（株）製）、“ユービレックス”R、S（宇部興産（株）製）、“アピカル”（三菱化成工業（株）製）などのポリイミドフィルムにも適用できる。

【0008】 ポリイミド前駆体として感光性を付与したものを使用した場合には、直接パターン加工ができ、工程を簡略化できるので好ましいが、これに限定されない。感光性を付与する方法は例えば、特公昭55-30207号公報、特開昭53-127723号公報、特開昭59-52822号公報などに記載されている。該ポリイミドのパターン加工は通常の方法で行うことができる。感光性を有するポリイミド前駆体を用いる場合は、塗布、乾燥後、感光性ポリイミド前駆体の膜上にマスクを置き、紫外線を照射する。ついで、現像を行う。現像後、熱処理することにより膜を得る。熱処理は、室温から450℃の温度を選び、段階的に昇温するかある温度範囲を選び連続的に昇温しながら、5分~5時間実施するのが好ましい。例えば、130℃で60分熱処理後、200℃、300℃、400℃で各々30分づつ熱処理する。

【0009】 感光性を有しないポリイミド前駆体を用いる場合は、例えばポジレジストをマスクとしてポジレジ

ストの現像と同時にポリイミドのエッチングを行う方法（例えば、R. A. Dine-Hatt, 他, Br. Polym. J. 3, 222 (1971)）、ネガレジストをマスクにし、ネガレジストの現像後にポリイミドをヒドラジンのような有機アルカリでエッチングする方法（例えば、特開昭53-49701号公報）、金属薄膜などをマスクにして、プラズマでエッチングする方法などで、パターンを形成できる。

【0010】次に、本発明のポリイミドの表面処理について説明する。まず、基板上にポリイミドの前駆体の溶液を塗布して膜を形成し、必要に応じてパターン加工した後、熱処理してポリイミド膜を形成した後、放電処理を行う。

【0011】ここで、放電処理とは、高電圧を印加することによって開始持続する放電に基材をさらす処理をいう。放電の形態としては、コロナ放電とグロー放電が挙げられるが、放電の均一性に伴う処理効果および効率の点からは、減圧化で行うグロー放電が好ましい。放電処理に用いるガスとしては、Ar、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空気、水蒸気などのガスが単独または混合して使用でき、特に限定されるものではない。放電処理の圧力は特に限定されないが、10<sup>-3</sup>Torr～10Torrの圧力の領域で起こりやすいグロー放電処理、いわゆる低温プラズマ処理が均一性および処理効率の点で好ましい。処理強度は、電力密度50W・min/m<sup>2</sup>以上30000W・min/m<sup>2</sup>以下の範囲が好ましく、更に好ましくは500W・min/m<sup>2</sup>以上10000W・min/m<sup>2</sup>以下である。ここでいう放電処理の電力密度とは、出力を放電部分の幅（例えば、ドラム状電極の場合は軸長方向）と基板の移動速度で割った値である。なお、放電処理のための装置、電極などは特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。該プラズマを基板上に形成したポリイミド表面に曝して処理すればよい。

【0012】続いて、放電処理されたポリイミド表面にアルカリ処理を行う。アルカリ処理としては、無機または有機のアルカリの水溶液をポリイミド表面に曝して処理する方法が推奨される。ここで、無機アルカリの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのカセイアルカリの水溶液などが挙げられるがこれらに限定されない。有機アルカリの具体例としては、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、アミンの水溶液などが挙げられるがこれらに限定されない。これらの水溶液濃度としては、0.1～30重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは0.5～15重量%である。0.1重量%未満の濃度では効果が十分発揮できず、30重量%を超える濃度ではポリイミドが分解し、ポリイミドに悪影響を及ぼす。安価に得られかつ改善効果の点からは10%の水酸化ナトリウムやボジレジストの現像液であるテトラメチルアンモニウムハイド

ロオキサイド水溶液が好ましい。処理方法としては、回転塗布法、浸漬法、ロール塗布法、印刷法、刷毛塗り法などが挙げられるが、中でも浸漬する方法が簡便で好ましい。処理時間としては、0.5分～60分の範囲が好ましく、更に好ましくは5分～30分である。0.5分未満の処理時間では効果が十分発揮できず、60分を超える処理時間では時間がかかり、多層配線構成体の製造プロセスのコストに影響することおよびポリイミドが分解し、ポリイミドに悪影響を及ぼす問題がある。

【0013】放電処理とアルカリ処理の順序は、放電処理後にアルカリ処理を行うのが好ましい。アルカリ処理後に放電処理を行う場合、あるいはアルカリ処理、放電処理単独では効果が小さい。

【0014】上述のように表面改質の施されたポリイミドは例えば同種または異種のポリイミド、その他の耐熱性樹脂シートないしフィルム、Au、Cr、Cuなどの金属配線、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>などの無機膜などとの接合に適用することによりその接着性を著しく向上させることができる。適用可能な他の耐熱性樹脂としては、例えば、ビスフェノール類の芳香族ジカルボン酸の縮合物であるポリアリレート、ポリスルホン、またはポリエーテルスルホンに代表されるポリアリルスルホンあるいはビスフェノール類、芳香族ジアミン、ニトロフタル酸の反応から得られる芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリルエーテルケトン、液晶性ポリエステル、ポリアミドイミド系樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0015】なお、本発明の処理方法は、表面改質されたポリイミドと接合される他のポリイミドや耐熱性樹脂などの接合面にも適宜適用できることは言うまでもない。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0017】実施例1

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物1モルとパラフェニレンジアミン0.83モル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン0.13モル、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.04モルからなる固形分濃度20%のポリイミド前駆体のワニスを得た。次に、ポリイミド前駆体のワニスを4インチシリコンウエハ上に熱処理後の膜厚が20μmになるように塗布し、80℃、180℃、300℃、400℃で30分づつ熱処理して、1層目のポリイミド膜を得た。ついで、該試料をドラム状電極と複数の棒状電極からなる対極電極を有する内部電極方式の放電処理装置を用い、ドラム電極に該試料をセットし、0.001Torrまで排気した後、雰囲気ガスとして、O<sub>2</sub>を0.2Torrまで導入し、放電強度800

5

W・min/m<sup>2</sup> の条件で該試料の1層目のポリイミド膜表面を処理した。ついで、該試料を10%の水酸化ナトリウム水溶液中に10分間浸漬した。浸漬後、流水中で洗浄し、エアブローを行い乾燥した。

【0018】次に、該ポリイミド前駆体のワニスを該1層目のポリイミド膜上に熱処理後の膜厚が20μmになるように塗布し、80℃、180℃、300℃、400℃で30分づつ熱処理して、2層目のポリイミド膜を得た。

【0019】そして、1層目と2層目のポリイミド膜の接着力をJIS C6481に準じた90°ピール試験法（引っ張り速度0.5mm/min）により測定したところ、接着力は600g/cmと極めて良好であった。

#### 【0020】比較例1

放電処理とアルカリ処理を全く行なわない他は、実施例1と同じ条件で、試料を作製し、1層目と2層目のポリイミド膜の接着力を測定したところ、接着力は30g/cmであり、接着力はほとんど認められなかった。

#### 【0021】実施例2

ポリイミド前駆体のワニスに3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物1モルと4, 4'-ジアミノターフェニル0.96モル、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン0.04モルからなるものを用いる他は、実施例1と同じ条件で、試料を作製し、1層目と2層目のポリイミド膜の接着力を測定したところ、接着力は550g/cmであった。

#### 【0022】比較例2

放電処理のみを行ない、アルカリ処理を行なわない他は、実施例1と同じ条件で、試料を作製し、1層目と2層目のポリイミド膜の接着力を測定したところ、接着力は60g/cmであり、実用性のないものであった。

#### 【0023】実施例3

4インチシリコンウエハ上に実施例1で用いたポリイミド前駆体のワニスを用い、実施例1と同様な条件でポリ

6

イミドを形成した。ついで、実施例1と同じ条件で放電処理とアルカリ処理を行った。ポリイミド表面にクロムをイオンプレーティング法により0.1μm積層し、さらにその上に銅を電解メッキして2μm形成させた。そして、クロムとポリイミドの接着力を同様にして測定したところ、接着力は600g/cmであった。

#### 【0024】比較例3

放電処理とアルカリ処理を全く行なわない他は、実施例3と同じ条件で、試料を作製し、クロムとポリイミドの接着力を測定したところ、接着力は20g/cmであり、接着力はほとんど認められなかった。

#### 【0025】実施例4

4インチシリコンウエハ上に実施例1で用いたポリイミド前駆体のワニスを用い、実施例1と同じ条件でポリイミドを形成した。ついで、実施例1と同じ条件で放電処理とアルカリ処理を行った。次に、該基板上に4mmφ、厚さ2mmの封止樹脂（東レ（株）製TH-8003）を170℃で形成し、ポリイミドと封止樹脂の密着強度を引き倒し法（応用物理、56巻、925頁、1987年）で測定したところ、接着力は、3.0Kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0026】比較例4

放電処理とアルカリ処理を全く行なわない他は、実施例4と同じ条件で、試料を作製し、ポリイミドと封止樹脂の密着強度を引き倒し法で測定したところ、接着力は、0.6Kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明は、上述のごとく構成したので、簡便にしかも確実にポリイミドと配線金属、Si、N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>等の無機膜、封止樹脂、ポリイミド等の耐熱性樹脂、基板等との接着性を向上させることができる。したがって、ポリイミドを用いたプリント配線板、半導体素子、LSI搭載用実装基板等の電子デバイスの信頼性向上に大きく寄与するものである。